

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-263504

(43)Date of publication of application : 17.09.2002

(51)Int.Cl. B01J 37/03

B01J 21/04

B01J 23/06

B01J 23/72

C01B 3/32

(21)Application number : 2001-071505

(71)Applicant : SUZUKI MOTOR CORP

(22)Date of filing : 14.03.2001

(72)Inventor : TAKEISHI KAORU  
SUZUKI HIROMITSU  
YAMAMOTO YUKIO  
KONAGAI NOBUTOSHI  
KIMATA FUMIKAZU

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING STEAM REFORMING CATALYST OF DIMETHYL ETHER AND STEAM REFORMING CATALYST MANUFACTURED THEREBY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a steam reforming catalyst of dimethyl ether enhanced in the dispersability of a supported catalytic metal, homogenous in a fine level and having excellent function for reforming dimethyl ether by steam.

**SOLUTION:** The steam reforming catalyst of dimethyl ether can be manufactured by a manufacturing method including a step for adding an acid to a metal alkoxide to form a sol, a step for forming a gel by the evaporation to dryness of the sol, a step for drying the gel to bake the same and a step for reducing the baked gel.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-263504

(P2002-263504A)

(43)公開日 平成14年9月17日 (2002.9.17)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
B 0 1 J 37/03		B 0 1 J 37/03	A 4 G 0 4 0
21/04		21/04	M 4 G 0 6 9
23/06		23/06	M 4 G 1 4 0
23/72		23/72	M
C 0 1 B 3/32		C 0 1 B 3/32	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2001-71505(P2001-71505)	(71)出願人	000002082 スズキ株式会社 静岡県浜松市高塚町300番地
(22)出願日	平成13年3月14日 (2001.3.14)	(72)発明者	武石 薫 静岡県浜松市城北三丁目5番1号 静岡大学工学部物質工学科内
		(72)発明者	鈴木 啓充 静岡県浜松市城北三丁目5番1号 静岡大学工学部物質工学科内
		(74)代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジメチルエーテル水蒸気改質触媒製造方法とそれによる触媒

## (57)【要約】

【課題】 担持した触媒金属の分散度が高く、微細なレベルで均質であり、ジメチルエーテルを水蒸気改質する機能に優れたジメチルエーテル水蒸気改質触媒を提供する。

【解決手段】 ジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、金属アルコキシドに酸を加えゾルを生成するステップと、該ゾルを蒸発乾燥し、ゲルを生成するステップと、前記ゲルを乾燥し、焼成するステップと、焼成された前記ゲルを還元処理するステップとを含む製造方法によって製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属アルコキシドに酸を加え、ゾルを生成するステップと、該ゾルを、蒸発乾燥し、ゲルを生成するステップと、前記ゲルを乾燥し、焼成するステップと、焼成された前記ゲルを還元処理するステップとを含むジメチルエーテル水蒸気改質触媒製造方法。

【請求項2】 ゾル・ゲル法によって製造されることを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項3】 請求項1の製造方法によって製造されることを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項4】  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を80wt%以上含む請求項2～3のいずれかに記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項5】 金属アルコキシドに酸を加えゾルを生成するステップと、該ゾルに触媒金属水溶液を加え、攪拌するステップと、攪拌されたゾルを、蒸発乾燥し、ゲルを生成するステップと、前記ゲルを乾燥し、焼成するステップと、焼成された前記ゲルを還元処理するステップとを含むジメチルエーテル水蒸気改質触媒製造方法。

【請求項6】 請求項5の製造方法によって製造されることを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項7】  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を80wt%以上含む請求項6に記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項8】 Cuを2～20wt%含む請求項2または6または7に記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項9】 ZnとCuとを両方で2～20wt%を含み、ZnとCuとの比率が1/1～1/9の範囲である請求項6～8のいずれかに記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項10】 PdとCuとを両方で2～20wt%を含み、PdとCuとの比率が1/1～1/9の範囲である請求項6～8のいずれかに記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ジメチルエーテルなどの燃料を水蒸気改質して水素を生成させる改質触媒の製造方法とその方法によって製造される触媒に関するものである。詳細には、本発明はゾル・ゲル法によってジメチルエーテル水蒸気改質用触媒を製造する方法とその製造される触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ジメチルエーテル（以下、「DME」とも示す）は、メタノールに比べて、毒性がなく、安全で高カロリーな燃料である。このため、自動車などの移動用電源に使用する小出力の燃料電池発電システムの燃料

としての利用が考えられている。この燃料電池発電システムでは、水素と酸素を燃料として発電する。この燃料電池発電システムにおいてDME燃料を使用する場合、DMEから効率よく水素を生成するDME改質触媒が必要である。

【0003】従来、DME改質触媒を調製する方法としては、ここで、特開平10-174865号公報、特開平11-278803号公報のような含浸法や、共沈法などが挙げられる。ここで、含浸法とは、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）やシリカ（SiO<sub>2</sub>）等の無機酸化物の担体を触媒金属溶液に含浸して担持することによって、触媒を製造する方法である。この含浸法では、触媒金属が触媒層の表面にのみ担持されており、分散性が悪く、熱によって活性金属がシンタリング（凝集）するため、改質活性の低下を引き起こすという問題がある。また、共沈法は、無機金属塩の水溶液に酸やアルカリを添加して、金属酸化物あるいは金属水酸化物を沈殿させることによって、触媒を製造する方法である。この共沈法では、原料中に含まれる不純物を排除しにくく、沈殿時に使用した塩類を不純物として取り込みやすく、沈殿の成長の際にpHのばらつきなどによって均質な触媒を調製しにくいといった問題が生じる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題を鑑みてなされたものであり、担持した触媒金属の分散度が高く、微細なレベルで均質であり、ジメチルエーテルを水蒸気改質する機能に優れたジメチルエーテル水蒸気改質触媒を提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒製造方法は、金属アルコキシドに酸を加え、ゾルを生成するステップと、ゾルを蒸発乾燥し、ゲルを生成するステップと、ゲルを乾燥し、焼成するステップと、焼成された前記ゲルを還元処理するステップとを含む。本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、この製造方法によって製造できる。また、本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、ゾル・ゲル法によって製造できる。

【0006】本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を80wt%以上含む。

【0007】また、別の態様として、本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒製造方法は、金属アルコキシドに酸を加えゾルを生成するステップと、ゾルに触媒金属水溶液を加え、攪拌するステップと、攪拌されたゾルを蒸発乾燥し、ゲルを生成するステップと、ゲルを乾燥し、焼成するステップと、焼成された前記ゲルを還元処理するステップとを含む。本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒はこの製造方法によって製造される。本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を80wt%以上含むことが好適である。また、本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、Cuを2~20wt%含むことが好ましい。また、本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、ZnとCuとを両方で2~20wt%を含み、ZnとCuとの比率が1/1~1/9の範囲であることが好ましい。

【0008】また、本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、PdとCuとを両方で2~20wt%を含み、PdとCuとの比率が1/1~1/9の範囲であることが好ましい。

【0009】金属アルコキシドとは、アルコール類における水酸基の水素を金属で置換することにより得られる化合物である。例えば、アルミニウムイソプロポキシド(A1[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)が挙げられるが、これに限定されるものではない。ゾルとは、コロイド溶液とほぼ同義に使用され、液体中に分散していて流動性を示し、粒子は活発にブラウン運動している状態をいう。ゲルとは、コロイド粒子が独立した運動性を失って、集合して固化した状態をいう。還元処理するとは、処理される物質に電子を付加することをいう。具体的には、処理される物質に水素雰囲気下で水素を添加することをいう。触媒金属水溶液とは、触媒機能を有する金属を含む水溶液のことである。例えば、硝酸銅水溶液や硝酸亜鉛水溶液などが挙げられるが、触媒機能を有する金属を含む水溶液ならばよく、限定されるものではない。

【0010】上記に述べたように、本発明によれば、担持した触媒金属の分散度が高く、微細なレベルで均質であり、ジメチルエーテルを水蒸気改質する機能に優れたジメチルエーテル水蒸気改質触媒を提供できる。

#### 【0011】

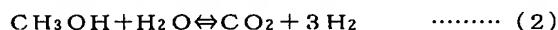
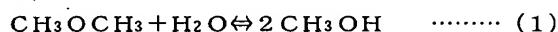
【発明の実施の形態】以下、添付図面を用いながら、本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒を説明する。特に、ゾル・ゲル法によって製造した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むことを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒について説明する。

【0012】ゾル・ゲル法による触媒製造方法とは、以下のようなステップを用いて、触媒を製造する方法をいう。金属アルコキシドに酸を加え、pH 2~3にすることで加水分解反応が起こり均一なゾルができる。このゾルに触媒金属水溶液を加え十分に攪拌する。つぎに、エバポレーターにて蒸発乾燥させることによってゲル化する。さらに、このゲルを乾燥、焼成後、還元処理する。以上のステップによって触媒を製造する方法がゾル・ゲル法による触媒製造方法である。

【0013】ゾル・ゲル法によって製造した触媒は、担持した触媒金属の分散度が高く、金属の粒子径を小さく制御することができる。また、触媒金属が担体の中に組み込まれたような状態で担持されるため、担体とのネットワークを作りシントアーリング(凝集)しにくく、熱耐久性にも非常に優れた触媒を得ることができ、また、微細

なレベルで均質な触媒を得ることができるといった特徴がある。

【0014】また、ゾル・ゲル法によって製造した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、均質で非晶質であり、かつ触媒活性に寄与する細孔径ができるように制御できる。このため、非常に高活性な触媒を得ることができる。さらに、ゾル・ゲル法によって調製した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、DMEをメタノールに改質する(下記(1)式の反応)性質を持っていて、下記に示すような二段階のDME水蒸気改質反応を促進させる働きがある。また、反応温度は、低温(約250°C)から効率よく改質を行うことができ、水素生成効率の高い非常に優れた触媒を得ることができる。



【0015】また、触媒金属として銅(Cu)または亜鉛(Zn)またはパラジウム(Pd)を含有したり、これらの複数の金属を含有する触媒を用いると、前記(2)式のメタノールから水素を生成する水蒸気改質反応が促進されることが鋭意研究の結果分かった。このように、非常に優れたジメチルエーテル改質活性を有する触媒を得ることができる。このとき、Zn(またはPd)とCuの比は1/1~1/9の範囲で、Zn(またはPd)よりもCuを多く含むことでジメチルエーテル改質性能が高活性な触媒を得られる。また、Zn(またはPd)とCuの総量が触媒全体の2wt%(重量%)未満であると、前記(2)式の反応が起こりにくくなり、20wt%を越えるとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が減少してしまうため、前記(1)式の反応が起こりにくくなり改質活性が低下してしまう。このため、Zn(またはPd)とCuの総量が触媒全体の2~20wt%の範囲であると、非常に優れた触媒を得ることができる。

#### 【0016】

【実施例】以下に本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒とその調製方法に係る実施例を示す。また、比較例を用いて本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒の触媒機能の有効性を示す。

【0017】【実施例1:ゾル・ゲル法による $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製】70°Cの210ml熱水の中に、乳鉢ですりつぶした21.09gのアルミニウムイソプロポキシド(A1[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>以下、「AIP」とも示す)を加え、10分間攪拌し、70°Cで加熱して、AIPを分散させた。この分散されたAIP溶液中に、10mmol/1硝酸を少量(約2ml)ずつ加え、AIPを溶解しながらpHを2~3に調整した。このAIP溶液を70°Cのまま10分以上攪拌すると、加水分解が起こり、クリアゾルができた。このクリアゾルとは、透明なゾルという意味である。このAIPのゾル溶液を80°Cの湯浴あたため、エバポレーターで減圧して、蒸発乾燥することで、ゲル化した固体や粉体ができた。

つぎに、このゲル化した固体や粉体を、150℃で12時間以上乾燥した。さらに、乾燥したゲル化した固体や粉体を、500℃で5時間焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行った。以上のステップによるようなゾル・ゲル法によって、5.0gの $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製した。

【0018】[比較例1：ゾル・ゲル法によるSiO<sub>2</sub>の調製] 18.72gのオルト珪酸テトラエチル((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si 以下、「TEOS」とも示す)と15.0mLのエチレングリコール、35.0mLの水を混合した溶液を作成した。この溶液を攪拌しながら80℃まで加熱した。つぎに、この溶液を80℃のまま15分以上攪拌を続けた後、10mmol/1濃度の硝酸を少量(約1mL)ずつ加えpHを2以下に調整した。この溶液を80℃のまま10分以上攪拌すると加水分解が起り、クリアゾルができた。このクリアゾルになった溶液をエバポレーターと80℃の湯浴を使用し蒸発乾燥することで、ゲル化した固体や粉体ができた。このゲル化した固体や粉体を150℃で12時間以上乾燥した。さらにこの乾燥されたゲル化した固体や粉体を500℃で5時間焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行った。以上のステップによるようなゾル・ゲル法によって5.1gのSiO<sub>2</sub>を調製した。

【0019】[実施例1と比較例1で調製した触媒を用いたジメチルエーテル水蒸気改質反応] 実施例1および比較例1によって調製された、0.1gの $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の触媒(実施例1)と0.1gのSiO<sub>2</sub>粉末の触媒(比較例1)をそれぞれ、固定床流通系反応装置の反応管内に配置し、気化したDMEと水(DME/水=1/3の比率で、DMEは2mmol/g-触媒量/時間、水は6mmol/g-触媒量/時間)を反応管にアルコンガスで導入し接触させた。触媒通過後の生成ガスをガスクロマトグラフにて分析することによって、DMEの改質率を測定した。ここでDME改質率は、DME改質率=[DME供給量-生成ガス中のDME量]/DME供給量×100[%]の式で表される。このとき、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の触媒とSiO<sub>2</sub>粉末の触媒を配置したそれぞれの反応管は電気炉によって加熱し、改質反応温度を250℃~450℃で制御した。(以下、このDME改質率を測定する実験方法を「DME水蒸気改質反応実験方法」と呼ぶ)

【0020】図1にゾル・ゲル法による $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(実施例1)およびSiO<sub>2</sub>(比較例1)の、反応温度(℃)(横軸)に対するDME改質率(縦軸)を示す。結果は、SiO<sub>2</sub>は反応温度が高温(約450℃)になどもDME改質性能が全く無いのに対し、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は触媒金属が無くてもDME改質性能が見られ、反応温度が250℃ではDME改質率は19%、反応温度が300℃ではDME改質率は27%、反応温度が350℃ではDME改質率は42%、反応温度が400℃ではDME改質率は86%、反応温度が450℃では、

ほぼ100%DME改質率が見られ、生成物のほとんどはメタノールであった。これらのことから、ゾル・ゲル法で調製した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、先に示した二段階のDME水蒸気改質反応において(1)式のDMEからメタノールへの水蒸気改質反応を促進させる働きがあることが分かった。

【0021】[実施例2:ゾル・ゲル法によるCu(10wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製] 実施例1と同様の方法でAlP溶液から生成されたクリアゾルを2.90g調製し、ゲル化させる前に硝酸銅水溶液(銅0.3222g含有)を加え、70℃のまま10分以上攪拌した後、実施例1と同様にして、ゲル化、焼成、還元処理を行った。以上のステップによるようなゾル・ゲル法によるCu(10wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒3.2gを調製した。

【0022】[比較例2:ゾル・ゲル法によるCu(10wt%)/SiO<sub>2</sub>の調製] 比較例1と同様の方法でTEOS溶液から生成されたクリアゾル(2.90g)を調製し、ゲル化させる前に硝酸銅水溶液(銅0.3222g含有)を加え80℃のまま10分以上攪拌した後に、比較例1と同様にしてゲル化、焼成、還元処理を行った。以上のステップによるようなゾル・ゲル法によるCu(10wt%)/SiO<sub>2</sub>触媒3.2gを調製した。

【0023】[実施例2と比較例2で調製した触媒を用いたジメチルエーテル水蒸気改質反応] 図2に実施例2および比較例2に示すゾル・ゲル法で調製したCu(10wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(実施例2)とCu(10wt%)/SiO<sub>2</sub>触媒(比較例2)の、反応温度(℃)(横軸)に対するDMEの水蒸気改質による水素生成量(mmol/g-触媒量/時間)(縦軸)を示す。実験方法は上述したDME水蒸気改質反応実験方法と同様に行った。結果は、Cu(10wt%)/SiO<sub>2</sub>はほとんど水素の生成が無かったのに対して、Cu(10wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は300℃以上の反応温度で多量の水素が生成し、非常に優れたDME水蒸気改質性能があることが分かった。詳しくは、反応温度が250℃のときは、ジメチルエーテル改質率は27%、3mmol/g-触媒量/時間の水素生成量が得られた。また、反応温度が300℃のときは、ジメチルエーテル改質率92%、11mmol/g-触媒量/時間の水素生成量が得られた。この結果より、ゾル・ゲル法で調製した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、DMEの水蒸気改質過程においてDMEからメタノールへの反応(前記(1)式の反応)を促進する働きを持つため、DMEから水素への改質((1)+(2)式の反応)が低温(約250℃)から容易に効率よく行うことができ、水素生成効率の高い非常に優れた触媒が得られた。

【0024】[実施例3:ゾル・ゲル法によるZn(10wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製] 硝酸銅水溶液を加える代わりに、硝酸亜鉛水溶液(銅0.3222g含有)を加

えたこと以外は実施例2と同様の方法で、Zn (10 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒3.2 gを調製した。

【0025】 [実施例4: ゾル・ゲル法によるZn-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製] 硝酸銅水溶液 (銅0.2900 g含有) を加えるとき、同時に硝酸亜鉛水溶液 (亜鉛0.0322 g含有) を加えたこと以外は実施例2と同様の方法で、Zn-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒3.2 gを調製した。このとき、ZnとCuの総量は10 wt%であり、Zn/Cu = 1/9となるように調製した。

【0026】 [実施例2、3、4で調製した触媒を用いたジメチルエーテル水蒸気改質反応] 上述したDME水蒸気改質反応実験方法と同様の方法で実施例2、3、4で調製した、Cu (10 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒 (実施例2)、Zn (10 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒 (実施例3)、Zn-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒 (実施例4)のDME水蒸気改質実験をそれぞれ行った。この実験結果を図3に示す。図3は、各触媒における、反応温度 (℃) (横軸) に対するDMEの水蒸気改質による水素生成量 (mmol/g-触媒量/時間) (縦軸) を示す。実施例3のZn (10 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、250~350℃の低温においては水素生成量が少なく、触媒が完全に改質活性になるのは400℃以上であった。これに対して実施例2のCu (10 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は300℃から完全に触媒が改質活性になり低温度 (約250℃) での改質活性に優れていた。また、実施例4のZn-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は250℃において、実施例2のCu (10 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも水素生成量が多く、3種の中で最も低温度 (約250℃) での改質活性に優れていた。この結果より、ZnとCuの比は1/1~1/9の範囲で、ZnよりもCuを多く含むことで高い改質活性を有する触媒を得ることができた。また、図3より、実施例2のCu (10 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、実施例4のZn-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の触媒は、反応温度250℃ではそれぞれ、ジメチルエーテル改質率27%、56%、水素生成量3mmol/g-触媒量/時間、6mmol/g-触媒量/時間が得られた。また、反応温度350℃では、それぞれ、ジメチルエーテル改質率92%、100%、水素生成量11mmol/g-触媒量/時間、12mmol/g-触媒量/時間が得られた。

【0027】 [比較例3: 市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた、含浸法によるZn-Cu (25-25 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製] 市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (住友化学工業株式会社製BK103) 10 gを5.0 gの銅を含有した硝酸銅水溶液と、5.0 gの亜鉛を含有した硝酸亜鉛水溶液に12時間以上攪拌しながら含浸し、乾燥後500℃で1時間焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行い、含浸法によるZn-Cu (25-25 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を20 g調製した。このとき、ZnとCuの総量は50 wt%

t%であり、Zn/Cu = 25/25となるように調製した。これは、一般的にメタノール改質に良いとされる担持量である。

【0028】 [実施例4 (ゾル・ゲル法) と比較例3 (含浸法) で調製した触媒を用いたジメチルエーテル水蒸気改質反応] 上述したDME水蒸気改質反応実験方法と同様の方法で実施例4および比較例3で調製した、Zn-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒 (実施例4: ゾル・ゲル法) と、Zn-Cu (25-25 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒 (比較例3: 含浸法) とのDME水蒸気改質実験を行った。この結果を図4に示す。図4は、各触媒における反応温度 (横軸) に対するDMEの水蒸気改質による水素生成量 (mmol/g-触媒量/時間) (縦軸) を示す。含浸法で調製した比較例3の触媒は450℃でもほとんど改質しなかったのに対して、ゾル・ゲル法で調製した実施例4の触媒は約300℃でほぼ完全にDMEを改質した。この結果から分かるように、ゾル・ゲル法で調製した触媒は含浸法で調製した触媒よりも非常に改質性能が優れていることが分かった。詳しくは、図4のようすに実施例4のZn-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ゾル・ゲル) の触媒は、反応温度250℃ではジメチルエーテル改質率56%、水素生成量6mmol/g-触媒量/時間が得られた。また、反応温度350℃ではメタノール改質率100%、水素生成量12mmol/g-触媒量/時間が得られた。

【0029】 [実施例5: ゾル・ゲル法によるPd-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製] 硝酸パラジウム (Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 0.0679 gに水40mlを加え攪拌しながら70℃まで加熱し溶解させた。さらにAl<sub>2</sub>Pを加え、攪拌および加熱によってAl<sub>2</sub>Pを分散させ、硝酸パラジウム-Al<sub>2</sub>P溶液を生成した。この溶液中に10mmol/gの硝酸溶液を少量 (約2ml) ずつ加え、Al<sub>2</sub>Pを溶解しながらpHを2~3に調整した。この溶液を70℃のまま10分以上攪拌すると、加水分解が起り、クリアゾルができた。ここに、硝酸銅水溶液 (銅0.282 g) を加え、さらに70℃のまま10分以上攪拌する。このゾル溶液をエバポレーターで減圧しながら、80℃の湯浴を使用して蒸発乾燥することで、ゲル化した固体や粉体ができた。このゲル化した固体や粉体を150℃で12時間以上乾燥した。さらにこの乾燥されたゲル化した固体や粉体を500℃で5時間焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行った。以上のステップによるようなゾル・ゲル法によるPd-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を3.1 g調製した。このとき、PdとCuの総量は10 wt%であり、Pd/Cu = 1/9となるように調製した。

【0030】 [実施例4、5で調製した触媒を用いたジメチルエーテル水蒸気改質反応] 上述した改質反応実験方法と同様の方法で実施例4および実施例5で調製した、Zn-Cu (1-9 wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒 (実施例

4)、Pd-Cu (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒（実施例5）のDME水蒸気改質実験を行った。結果を図5に示す。図5は各触媒における反応温度（℃）（横軸）に対するDMEの水蒸気改質による水素生成量（mmol/g-触媒量/時間）（縦軸）を示す。実施例5のPd-Cu / (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、300℃～400℃では実施例4のZn-Cu (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様レベルの改質性能を有している。また、250℃の低温および450℃の高温では実施例5のPd-Cu / (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた水素生成量が多く、低温（約250℃）から高温（約450℃）まで幅広く優れた活性を示した。詳しくは、図5から、実施例4のZn-Cu (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と実施例5のPd-Cu (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、反応温度250℃ではそれぞれジメチルエーテル改質率56%、74%、水素生成量6mmol/g-触媒量/時間、9mmol/g-触媒量/時間が得られた。また、反応温度350℃では、ジメチルエーテル改質率どちらも100%、水素生成量もどちらも水素の飽和量である12mmol/g-触媒量/時間が得られた。

### 【0031】

【発明の効果】上記に示したことから明らかのように、本発明に係るゾル・ゲル法で調製したジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、担持した触媒金属の分散度が高く、微細なレベルで均質であり、ジメチルエーテルを水蒸気改質する機能に優れる。また、金属が担体とのネットワークを作りシントリング（凝集）しにくいといった効果がある。また、ゾル・ゲル法で調製したγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は比表面積が大きく、非常に高いDME分解能があり、水蒸気改質性能に優れた触媒を得ることができる。また、ジメチルエーテルの水蒸気改質は、ジメチルエーテルからメタノールを生成し、メタノールから水素を生成するという二段階の反応機構である。このためゾル・ゲル法で調製したγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はジメチルエーテルからメタノールを生成する反応を促進させる働きがあるため、ジメチルエーテルから水素を生成する改質性能を非常に向上させる。

### 【0032】本発明に係るジメチルエーテル改質触媒

は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量を80wt%以上含有することで非常に高いジメチルエーテル水蒸気改質性能を得ることができる。本発明に係るジメチルエーテル改質触媒は、Cuを含有することでメタノールから水素を生成する改質反応が促進される。本発明に係るジメチルエーテル改質触媒は、ZnとCuを含有することで低温（約250℃）においてもジメチルエーテル改質性能に優れる。本発明に係るジメチルエーテル改質触媒は、PdとCuを含有することで低温（約250℃）から高温（約450℃）まで幅広く優れたジメチルエーテル改質活性を示すようになる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒の実施例1のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、比較例1のSiO<sub>2</sub>との反応温度に対するDME改質率を表したグラフである。

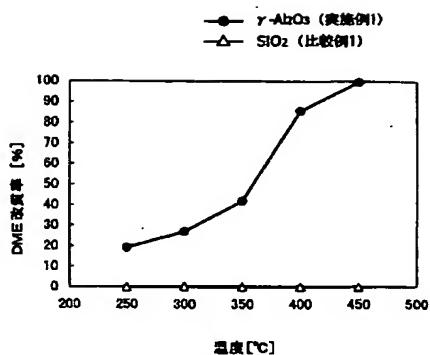
【図2】本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒の実施例2のCu (10 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒と、比較例2のCu (10 wt %) / SiO<sub>2</sub>触媒のDME水蒸気改質における反応温度に対する水素生成量を表したグラフである。

【図3】本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒の実施例2のCu (10 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、実施例3のZn (10 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒と、実施例4のZn-Cu (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のDME水蒸気改質における反応温度に対する水素生成量を表したグラフである。

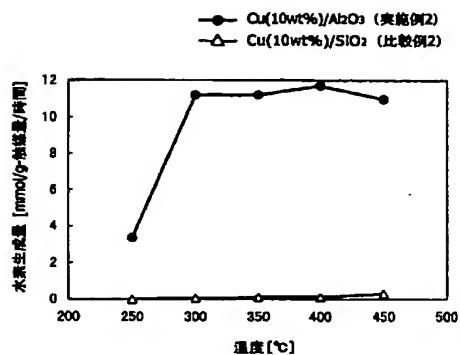
【図4】本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒の実施例4のZn-Cu (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ゾル・ゲル法）触媒と、比較例3のZn-Cu (25-25 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（含浸法）触媒のDME水蒸気改質における反応温度に対する水素生成量を表したグラフである。

【図5】本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒の実施例4のZn-Cu (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒と、実施例5のPd-Cu (1-9 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のDME水蒸気改質における反応温度に対する水素生成量を表したグラフである。

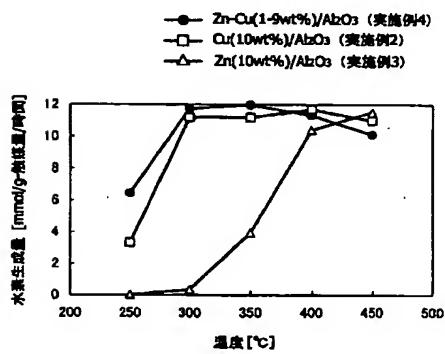
【図1】



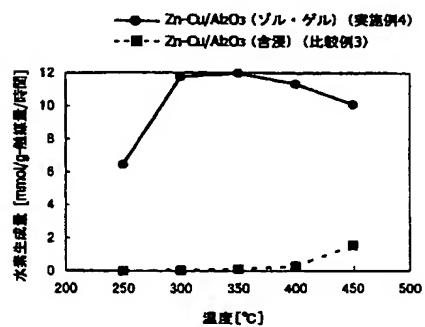
【図2】



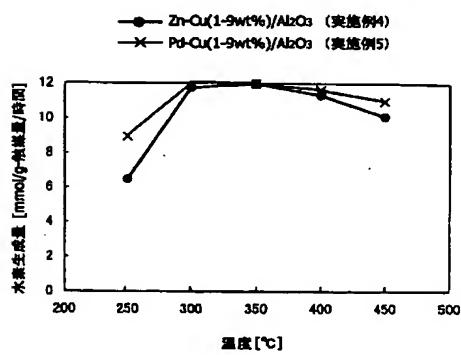
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 幸生  
静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式  
会社内

(72)発明者 小長井 信寿  
静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式  
会社内

(72)発明者 木俣 文和  
静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式  
会社内

F ターム(参考) 4G040 EA01 EA06 EC01 EC03 EC07  
4G069 AA02 AA08 AA09 BA01A  
BA01B BA01C BC31A BC31B  
BC31C BC35A BC35B BC35C  
BC72A BC72B BC72C CC17  
DA06 EA01Y FB08 FB14  
FB44  
4G140 EA01 EA06 EC01 EC03 EC07